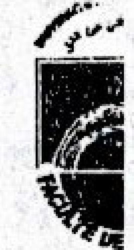


UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES AIN CHOCK
CASABLANCA



CRISTALLOGRAPHIE

Filière SMP3

Pr. S. DERKAOUI

Département de Physique

PRIX : 8,00

Année universitaire 10/11



Sommaire



Introduction et objectif

La matière se présente sous forme de trois états : gazeux, liquide, solide.
A l'état solide, la répartition des atomes dans l'espace conduit à considérer 2 états :
l'état *désordonné* ou *amorphe (ex : le verre)*: les atomes ou molécules sont disposées de manière désordonnée à l'échelle macroscopique. La distance entre deux atomes (molécules) proches, quelques dizaines d'angströms, varie peu à travers le solide : ordre à courte portée.
Il existe donc des solides appelés solides amorphes (ou vitreux) où les atomes sont entassés sans un ordre à longue distance. Toutefois, il existe un ordre local. C'est en fait un liquide extrêmement visqueux qui a l'apparence d'un solide

l'état *ordonné* ou *cristallin (ex : NaCl)*: les atomes sont rangés régulièrement et de façon périodique dans tout l'espace. Il existe un ordre à longue portée.
Si le solide présente un seul arrangement, on a un *monocristal*.
Souvent, les solides réels (*polycristaux*) sont constitués de plusieurs monocristaux microscopiques (appelés grains) séparés par des joints de grain.
L'étude de l'état solide est donc plus facile, car elle repose sur des considérations géométriques d'arrangement des particules dans l'espace. La régularité de cet arrangement au niveau microscopique a été suggérée par la régularité de la forme externe des cristaux.

Ce cours ne constitue en aucun cas un cours complet de cristallographie. L'objectif est très modeste, il s'agit tout au plus de savoir déterminer quelques propriétés fondamentales de quelques structures cristallines de base : nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité. Par ailleurs, il vise à faire découvrir quelques structures de base.

Chapitre 1

Les outils de la cristallographie

1. Systèmes cristallins

Les solides cristallins (ou encore les cristaux) sont caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict. Ce dernier définit la structure cristalline qui est décrite grâce à deux concepts fondamentaux : le réseau et le motif.

Considérons un cristal parfait infini, une structure constituée d'arrangement régulier, illimité et périodique d'atomes. Pour décrire commodément cette structure, on la sépare en deux entités :le réseau et le motif.

1.1- *Réseau cristallin*

Le réseau est un ensemble infini de points ordonnés et répartis régulièrement dans l'espace. Les points du réseau sont appelés nœuds.
Dans le cristal, chaque nœud présente le même environnement pour une direction donnée. Ainsi, une propriété fondamentale des cristaux est la *translation*. Pour la décrire, les différents nœuds sont définis à partir d'une origine quelconque O par un vecteur de translation **T** tel que :**T** = **OM** .

Dans le cas d'un réseau bidimensionnel, les nœuds du réseau sont déduits les uns des autres par des **translations** de type : $\mathbf{T} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b}$

Où **a** et **b** sont les vecteurs de base de la référence choisie, $m_1$et m_2 sont des entiers relatifs non simultanément nuls. Le choix de l'origine est arbitraire du fait qu'on a un réseau infini et périodique.

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, les nœuds du réseau sont déduits les uns des autres par des **translations** de type : $\mathbf{T} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}$
Où **a**, **b** et **c** sont les vecteurs de base de la référence choisie ; $m_i \in Z$ et non simultanément nuls.

1.2. Motif

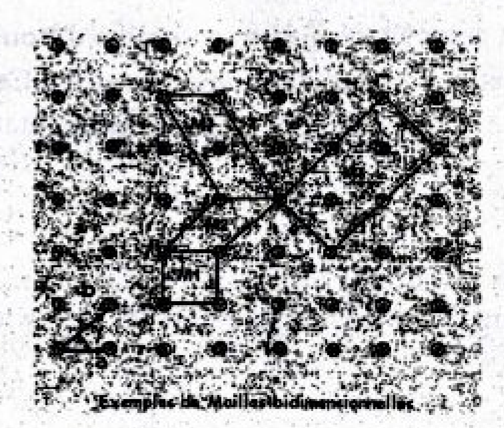
Il constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes positionné en chacun des nœuds du réseau et constituant l'unité structurale et ayant une orientation et une géométrie bien déterminées. En d'autres termes, le réseau ne fait que décrire les symétries de translation du cristal. Par contre, la nature du cristal est définie par son motif.

Ainsi, l'ensemble : **Réseau + Motif = Cristal ou structure cristalline.**



1.3 . Maille **cristalline**

à 2D



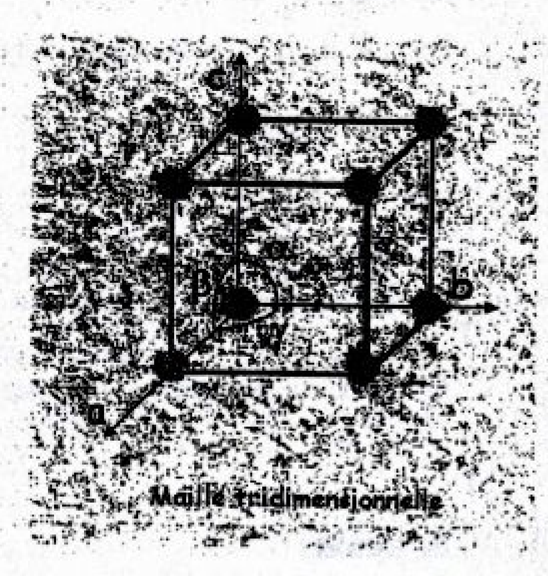
Exemples de Mailles bidimensionnelles

A deux dimensions, c'est le parallélogramme construit sur quatre nœuds, c'est- à – dire sur deux vecteurs **a** et **b** issus d'un même nœud. Elle est définie par les longueurs des vecteurs **a** et **b** et l'angle γ entre eux.

Les modules des vecteurs **a** et **b** sont appelés paramètres de la maille

On voit que le réseau peut être défini de plusieurs façons : la maille M1 permet de bâtir le même
sont pas.

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, la maille est un parallélépipède construit sur huit nœuds
longueurs des vecteurs **a**, **b** et **c** et les angles entre eux α, β et γ. Le trièdre **a**, **b**, **c** est direct et le



Maille tridimensionnelle

Le choix des vecteurs peut se faire d'une infinité de façons, mais souvent on considère ceux qui engendrent la maille la plus petite qui, par des translations, décrit tout le réseau. Si le motif est une particule (atome, ion ou molécule), on obtient un réseau cristallin. Par conséquent, un solide cristallin est un solide dont la structure microscopique est caractérisée par un arrangement ordonné et périodique des particules dans l'espace.



Multiplicité d'une maille

C'est le nombre de motifs que contient la maille. Elle est notée Z dans ce cours.
Dans le cas d'un réseau bidimensionnel, elle est donnée par la formule :
$Z = ns/4 + na/2 + ni.1$

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel :

$Z = ns/8 + na/4 + nf/2 + ni.1$

Pour une maille hexagonale, on peut montrer que :

$Z = ns/12 + na/3 + nb/2 + ni.1$

où ns, na, nf, nb et ni sont respectivement les nombres de motifs situés aux sommets, sur les arêtes, su les faces, sur les bases et à l'intérieur de la maille.

Remarque :

Maille conventionnelle : Nous avons vu que, pour un réseau donné, il existe un grand nombre de mailles parallélépipédiques possibles. Il a donc fallu fixer des règles. Quand un cristallographe veut déterminer expérimentalement la maille cristalline d'une substance nouvelle, il choisit ce que l'on appelle la *maille conventionnelle* de la structure. Cette maille est définie de la manière suivante : c'est la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure. Si, comme cela arrive parfois, plusieurs mailles répondent à ce critère, il choisit celle dont les angles sont le moins éloignés de 90°. Donc, souvent, pour des raisons de commodité, pour décrire le cristal, on emploie une maille dite *multiple* (de multiplicité Z) qui contient plus d'un nœud et qui n'est donc pas élémentaire.

- Volume de la maille 3D

Connaissant les vecteurs fondamentaux **a**, **b**, **c**, le volume de la maille élémentaire s'exprime par : $V = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}).\mathbf{c}$

Il faut noter que le volume de la maille multiple est Z fois celui de la maille élémentaire.

- Compacité τ (ou taux de remplissage)

  Elle est définie par : $\tau = \frac{V_{motifs}}{V_{maille}}$

- Masse volumique

Elle est définie par : $\rho = m_{maille}/v_{maille} = ZM_{maille}/N_A V_{maille}$

Masse volumique $\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{Z\,M_{maille}}{N_A \cdot V_{maille}}$

1.4. Rangées cristallines

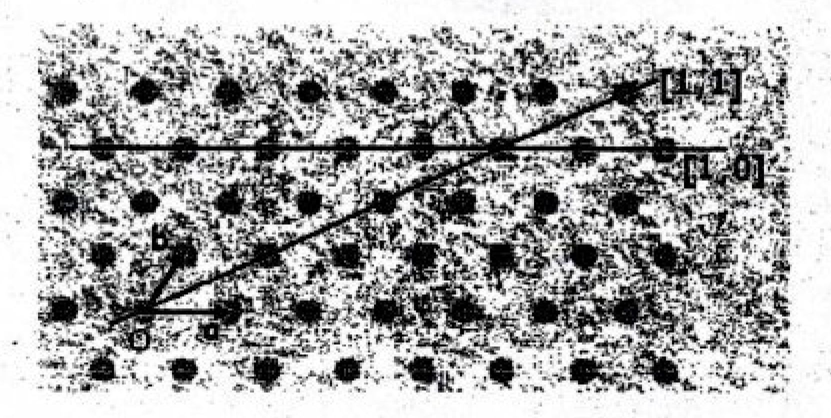
Une rangée réticulaire est toute droite passant par deux nœuds. Elle est portée par le vecteur :

$$R = u\,a + v\,b + w\,c$$

où les indices u, v et w sont des entiers relatifs premiers entre eux. Elle est notée [u,v,w].
A toute rangée correspond une famille de rangées réticulaires identiques parallèles qui passent par tous les nœuds du réseau.

Remarque : Un indice négatif est indiqué par une barre.

Exemple de rangées à 2D :



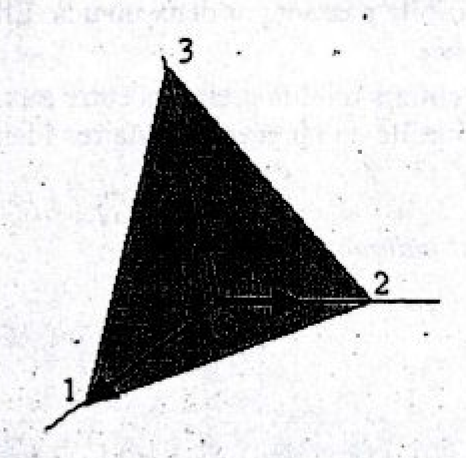
1.5. Plans réticulaires

Un plan réticulaire est un plan passant par trois nœuds non colinéaires du réseau. Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans parallèles et équidistants qui passent par tous les nœuds du réseau. Elle est notée (hkl) où h, k et l sont des entiers relatifs, premiers entre eux, dits indices de Miller. Ces indices sont ceux du plan de la famille le plus proche de l'origine, qui coupe les axes ox, oy et oz respectivement en p=a/h, q=b/k et r=c/l.

Les indices de Miller (hkl) sont déterminés par les règles suivantes :
1. Trouver les coordonnées des intersections du plan avec les trois axes. Ces axes peuvent être primitifs ou non primitifs.
2. Prendre l'inverse des nombres trouvés et se ramener à trois entiers, habituellement les plus petits possibles, dans le même rapport entre eux que ces inverses.

<u>Exemple</u> : plan réticulaire de la figure ci- contre





Les intersections du plan avec les axes de coordonnées a, b, et c, sont respectivement :

$$\begin{cases} x_1 = 1a \\ x_2 = 2b \\ x_3 = 3c \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{a}{x_1} = \frac{1}{1} = \frac{6}{6} \\ \frac{b}{x_2} = \frac{1}{2} = \frac{3}{6} \\ \frac{c}{x_3} = \frac{1}{3} = \frac{2}{6} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h = 6 \\ k = 3 \\ l = 2 \end{cases}$$

puisque les plus petits entiers qui sont dans le même rapport que ces inverses sont : 6,3, 2 (le plus petit dénominateur commun de 1,2, 3 est 6).
6, 3,2 sont les indices de Miller du plan. Ce plan réticulaire sera donc noté (6, 3, 2).

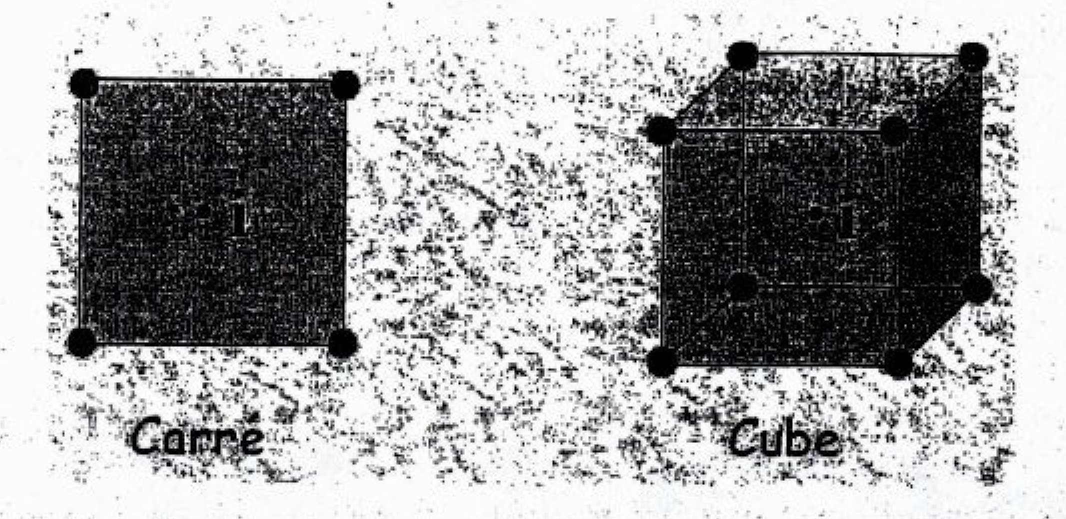
1.6. Symétrie cristalline

Le classement des solides cristallins se fait grâce à leurs propriétés de symétrie qui constituent la base essentielle de leur étude systématique.
On appelle figure symétrique, une figure susceptible de coïncider avec elle même à la suite d'une transformation appelée opération de symétrie. L'opérateur permettant cette transformation est appelé élément de symétrie. Cette opération peut correspondre à :

- Une inversion par rapport à un point dit centre de symétrie noté Ci ou i,
- Une rotation par rapport à un axe de symétrie noté Cn ou An,
- Une réflexion par rapport à un plan de symétrie noté m.
- une rotation-inversion

Inversion
On dit qu'une figure possède un centre d'inversion si à tout point de cette figure correspond un point symétrique par rapport à ce centre.

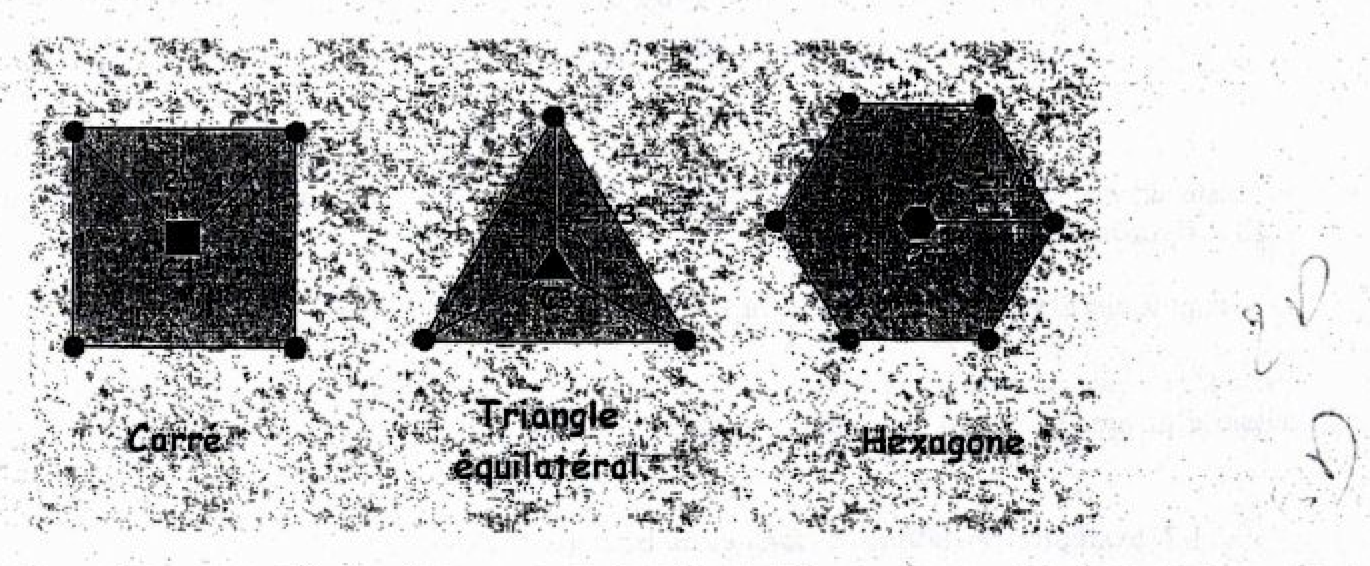
<u>Exemples :</u>



Rotatiod

On dit qu'une figure possède un axe de rotation direct d'ordre n (An), si une rotation de $2\pi/n$ ramène cette figure en coïncidence avec elle-même

Exemples :



Remarque : Il faut noter que les opérations de symétrie dans les solides sont limitées. En effet, on peut distinguer les opérations laissant le réseau primitif invariant de celles laissant le motif invariant. La translation, par exemple, ne fait pas partie de ces dernières. Quoi qu'il en soit, il est nécessaire que la symétrie du motif en chaque point du réseau soit compatible avec la symétrie du réseau de Bravais (le réseau de Bravais sera expliqué plus loin). Cette condition de compatibilité réduit considérablement le nombre de structures possibles dans le solide. Ainsi étant donné le caractère périodique des solides cristallins, on peut montrer que les seules rotations possibles sont d'ordre : 1 (2π) ; 2 (π) ; 3 ($2\pi/3$) ; 4 ($2\pi/4$) et 6 ($2\pi/6$). La rotation d'ordre 5 est impossible dans les cristaux, mais existe dans les quasicristaux.
Le nombre d'axes de rotation est limité à cinq : A1, A2, A3, A4 et A6.

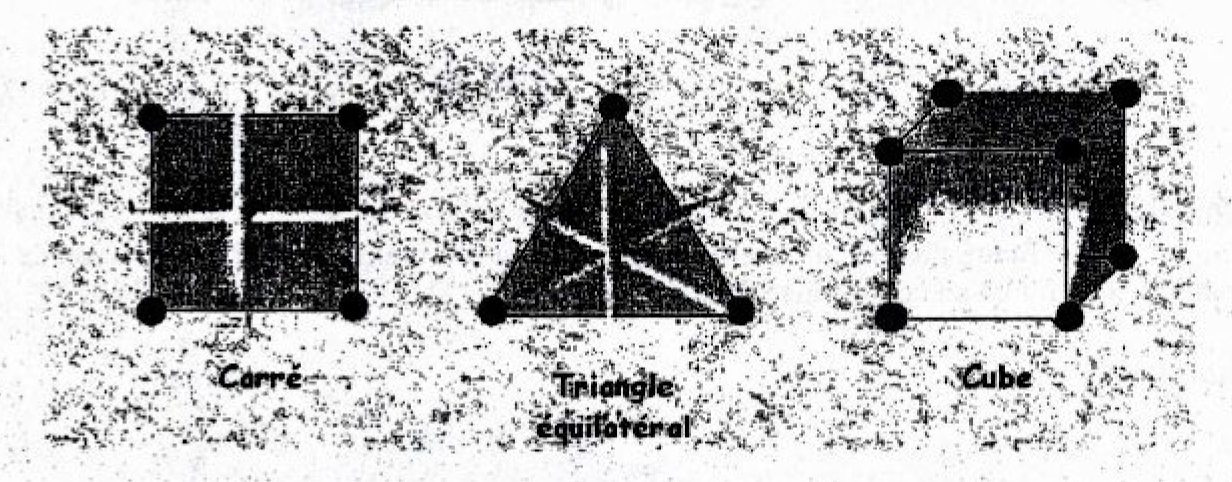
Rotation-inversion: La combinaison d'une rotation d'ordre n et d'une symétrie/point. Elle est notée $\bar{n}$ en notation internationale. On dit alors qu'il s'agit d'un *axe inverse de rotation d'ordre n*. Parmi celles-ci on peut en remarquer les deux rotations-inversions particulières $\bar{1}$ et $\bar{2}$



Réflexion

On a une réflexion si la moitié d'une figure est l'image de l'autre moitié par rapport à un miroir appelé plan de symétrie noté m.

Exemples :



Il existe encore bien d'autres types d'opérations de symétrie plus complexes mais que nous n'allons pas étudier dans ce cours.

L'ensemble des éléments de symétrie forme un groupe ponctuel.

Par conséquent, un groupe ponctuel est l'ensemble des opérations de symétrie qui, appliquées autour d'un nœud, laissent le réseau invariant.

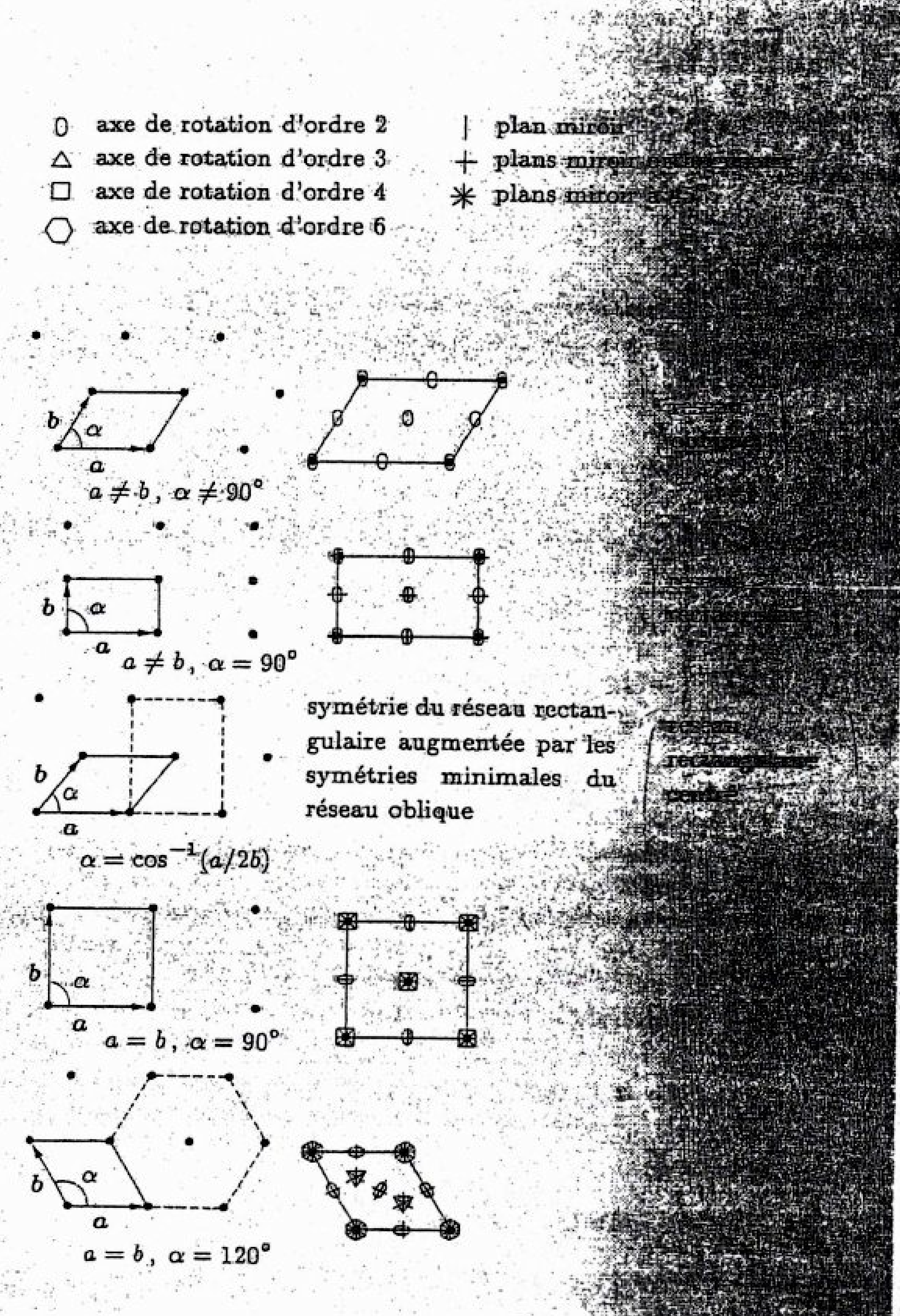
1.7. Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

Réseaux 2D

Un réseau bidimensionnel est décrit par trois paramètres a, b et l'angle γ. En combinant ces paramètres, on peut montrer qu'il existe quatre combinaisons possibles appelées systèmes correspondant à quatre symétries différentes :

Système	Oblique	Rectangle	Carré	hexagonal
Paramètres	$a \neq b, \gamma \neq 90°$	$a \neq b, \gamma = 90°$	$a = b, \gamma = 90°$	$a = b, \gamma = 120°$

Les nœuds de ces différents réseaux ne peuvent être placés qu' aux sommets de la maille sauf pour le réseau rectangulaire où les nœuds peuvent également se placer aux centres des mailles. Dans le premier cas, on parle du mode primitif noté P alors que dans le second, le mode est multiple, dit centré et noté I. Les différents systèmes, leurs modes ainsi que leur symétrie cristalline sont représentés sur la figure et le tableau ci-dessous.



Réseaux de Bravais bidimensionnels et leur symétrie

système	Groupes ponctuels compatibles avec le système	Réseau de Bravais inclus dans le système
Oblique	1, 2	Oblique Primitif
Rectangulaire	1m, 2mm	Rectangulaire Primitif
		Rectangulaire Centré
Carré	4, 4m	Carré Primitif
Hexagonal	3, 3m, 6, 6mm	Hexagonal Primitif

Réseaux de Bravais 2D et Symétries cristallines

Réseaux tridimensionnels

Les réseaux tridimensionnels sont décrits par les paramètres a, b, c ainsi que les angles α, β et γ. En combinant ces paramètres, on peut montrer qu'il existe sept systèmes correspondant à sept polyèdres fondamentaux de symétries différentes. Les mailles de ces systèmes peuvent correspondre à des modes primitifs ou multiples. Elles sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

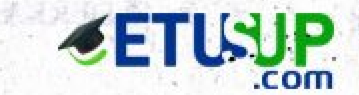
En tout, il y a 7 modes de réseaux primitifs et 7 modes multiples, d'où un total de 14 modes de réseaux dits réseaux de Bravais.

Les réseaux de Bravais jouent un grand rôle en cristallographie. Toute structure cristalline peut être représentée au moyen de l'un de ces 14 réseaux.
Pour le choix des mailles élémentaires, Bravais s'est basé sur deux critères fondamentaux à savoir :

- la symétrie maximale de la maille,
- le volume minimal de la maille.

Mode de réseau / Système	Primitif P	centré I	Bases centrées C	Faces centrées F	Eléments de symétrie
Cubique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$					$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$ i , 9σ
Rhomboédrique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma?90°$					$1C_3$, $3C_2$, i 3σ
Hexagonal $a=b?c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$					$1C_6$, $6C_2$, i 7σ
Quadratique $a=b?c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$					$1C_4$, $4C_2$, i 5σ
Orthorhombique $a?b?c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$					$3C_2$, i 3σ
Monoclinique $a?b?c$ $\alpha=\gamma=90°$ $\overline{\beta}$					$1C_2$, i 1σ
Triclinique $a?b?c$ α $\overline{\beta}$ $\overline{\gamma}$ $\overline{90}$					i

Les 14 réseaux de Bravais



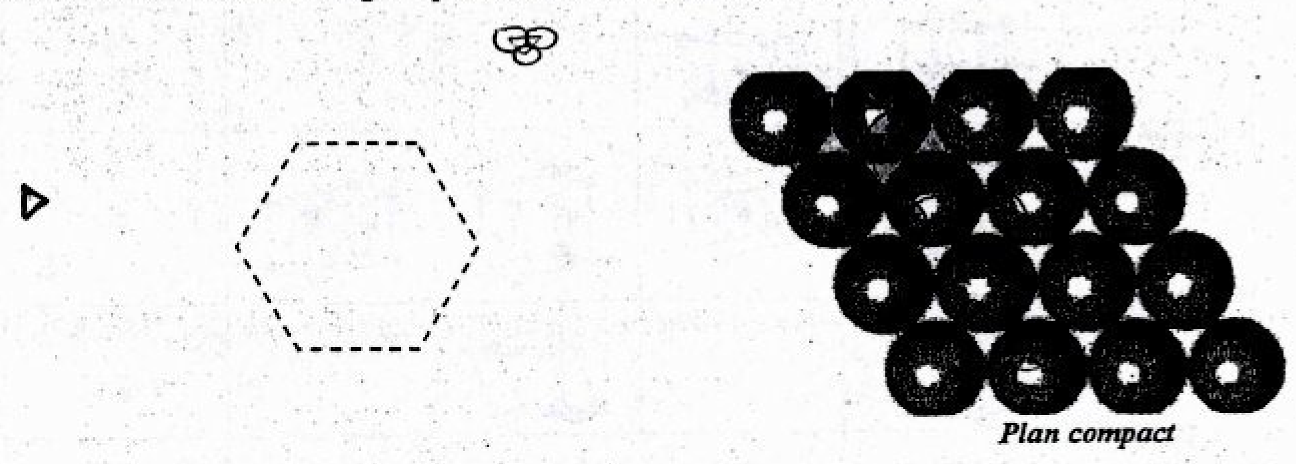
2. Empilements compacts de sphères dures.

Conventions :

Dans le modèle des sphères dures tangentes, on considère que les atomes (ou les ions) sont :
- sphériques et identiques,
- de rayon fini,
- indéformables
- ils s'empilent de manière à être dans la mesure du possible tangents entre eux.

Si on veut placer, de façon aussi compacte que possible, des sphères identiques dans un espace à une dimension, il convient de les juxtaposer de telle manière qu'elles se touchent. C'est à dire que si d est la distance entre leur centre respectif et R leur rayon, $d = 2R$.

Dans l'espace à deux dimensions, on place une 3ème sphère tangente à ses deux voisines. Les trois centres définissent un triangle équilatéral. Cette figure est reproduite à l'infini dans son plan.



Plan compact

Dans le plan compact, chaque atome est tangent à 6 autres atomes.
On dit qu'il a 6 "**premiers voisins**" ou qu'il est en "**coordinence** 6 dans le plan"

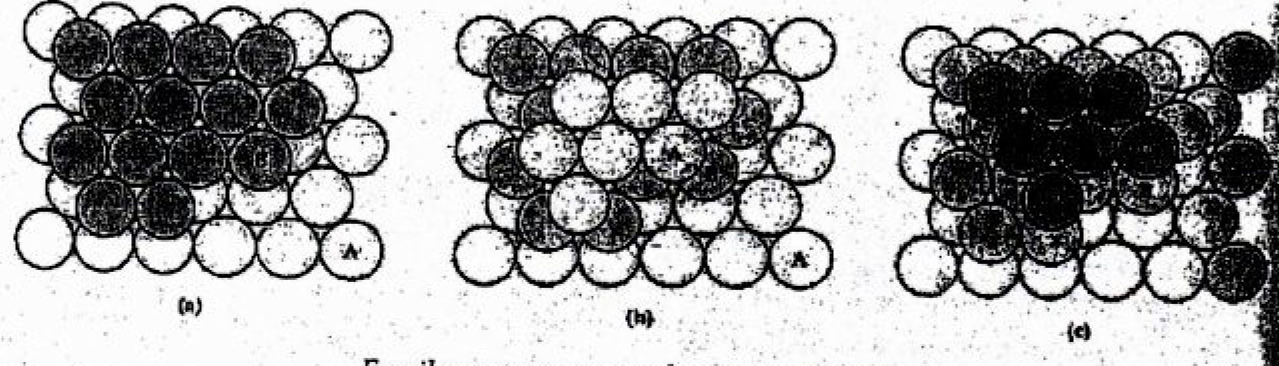
En 3 D : on va empiler les plans compacts.
Les atomes du premier plan compact (noté A) laissent entre eux des interstices (des creux) sur lesquels on va pouvoir "poser" d'autres atomes. En fait, ces interstices se subdivisent en 2 sous-groupes, car les atomes d'une couche supérieure ne peuvent recouvrir qu'un interstice sur deux : soit les positions B, soit les positions C.

Les atomes de la troisième couche s'insèrent une nouvelle fois dans les creux laissés par ceux de la seconde couche. Deux possibilités sont envisageables :
- soit les centres des atomes se projettent sur ceux des atomes de la première couche. Nous obtenons alors un empilement du type ABAB…qui définit *la structure hexagonale compacte* hc ,
-soit les centres des atomes se projettent sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels on peut découper les losanges du plan formé par les atomes de la seconde couche.

Il faut ensuite placer une couche identique à la précédente dont chaque sphère est tangente à celles de la première couche. De façon arbitraire on appelle B le second plan, il n'y a que deux façons compactes de poser le troisième plan (en faisant toujours référence au plan A) :

- soit directement au-dessus des atomes du premier plan (séquence ABAB)
- soit au dessus des positions C (séquence ABCABC)



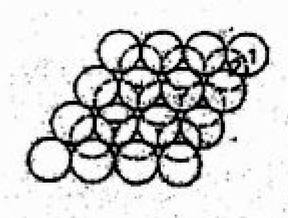


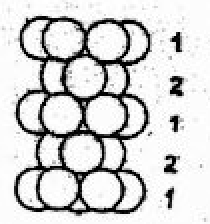
Empilements compacts de plans compacts.

Les deux séquences **d'empilement compact de plans compacts** les plus simples (et d'ailleurs les plus fréquentes dans la nature) sont donc : ABABABAB… et ABCABCABC

2.1. Empilement hexagonal compact (HC)

La séquence d'empilement ABABA définit la structure hexagonale compacte (hcp).





Empilements ABAB : hexagonal compact

- **Coordinence**

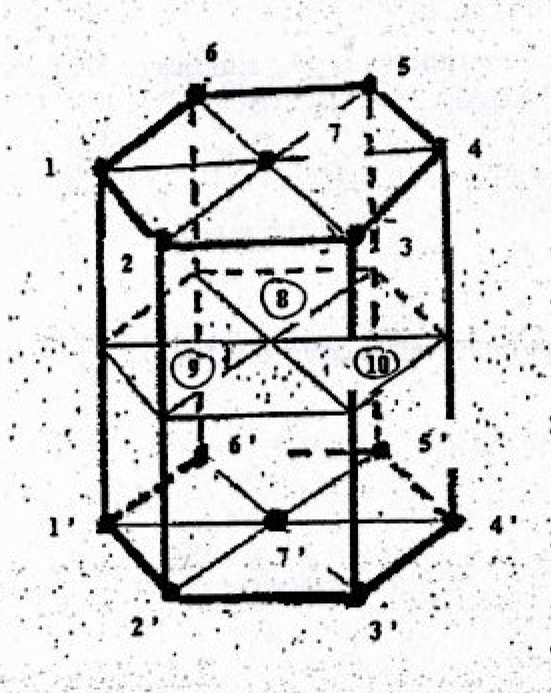
On peut compter le nombre d'atomes tangents à un atome donné : 6 dans le même plan compact + 3 dans le plan de dessus + 3 dans le plan de dessous, ce qui fait 12 premiers voisins. **Un atome dans un empilement compact est en coordinence 12.**

- **Maille hexagonale compacte hcp (description détaillée en T.D)**

Attention ! La structure hexagonale est obtenue en reproduisant trois fois la maille élémentaire, mais uniquement par rotation et non par translation. Il ne s'agit pas d'une maille, car la base du prisme n'est pas un parallélogramme.

Il ya deux façons de décrire la maille.

➢ Prisme droit à base hexagonale = **maille hexagonale**



Les atomes des plans A occupent les positions notées ici (1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7) et (1', 2', 3', 4', 5', 6' et 7') alors que les atomes du plan B occupent les positions (8, 9 et 10).

maille hexagonale compacte

Si on prend l'origine sur l'atome 7',
le paramètre a est représenté par la distance entre 7' et 2',
le paramètre b est représenté par la distance entre 7' et 4',
et on note que ces deux distances sont égales et l'angle entre ces deux directions est $\gamma = 120°$

A la verticale de ce plan (angles $\alpha=\beta = 90°$), le paramètre c est représenté par la distance entre 7' et 7.

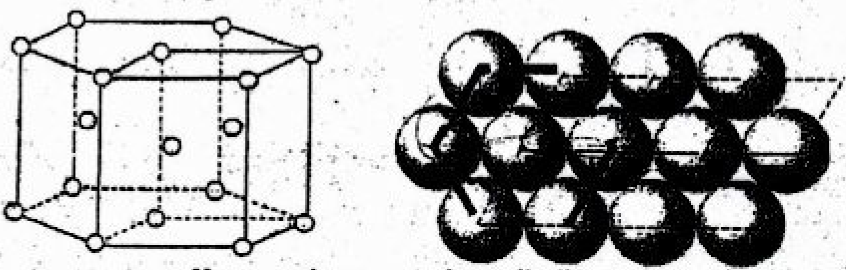
Dans un empilement compact idéal, on peut démontrer que le rapport $c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63$.

- **Multiplicité**

Z = 6 atomes par maille hexagonale

➢ prisme droit à base losange : maille élémentaire

Il y a 3 mailles élémentaires dans une maille hexagonale, elles ne sont pas orientées de la même façon.



Hexagonal compact : la maille élémentaire prismatique

- **Condition de tangence**

La tangence des atomes est selon l'arête, soit $2r = a$

- **Compacité**

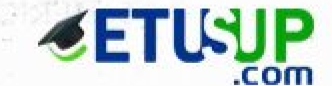
$\tau = 0,74$

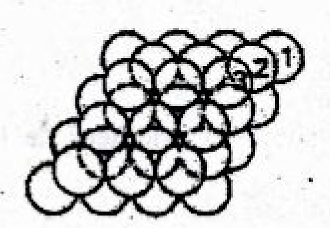
soit 74% de l'espace occupé par la matière, 26% de l'espace étant vide et donc éventuellement en partie disponible pour l'insertion d'atomes d'autres éléments, comme on le verra plus loin.

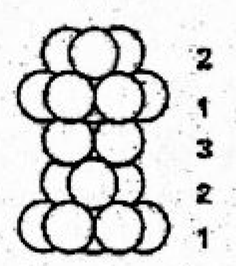
- **Exemples de structures HC** :Mg, Zn, Ca, Sr, Ti, Co

2.2. Réseau cubique faces centrées (CFC)

Le réseau cubique compact (noté CFC dans ce cours) correspond à la séquence d'empilement ABCABC.



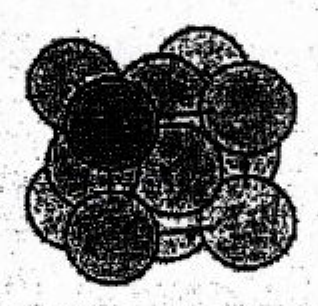




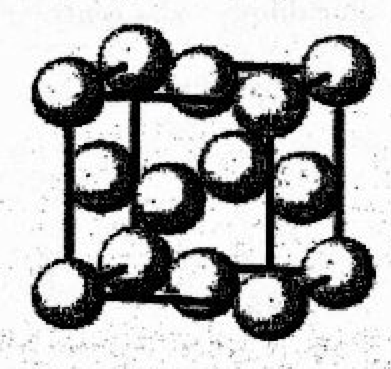
- **Coordinence**

On peut compter le nombre d'atomes tangents à un atome donné : 6 dans le même plan compact + 3 dans le plan de dessus + 3 dans le plan de dessous, ce qui fait 12 premiers voisins. **Un atome dans un empilement compact est en coordinence 12.**

- **Maille CFC**



Représentation compacte à partir des couches ABC

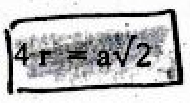


représentation éclatée

Les atomes occupent les sommets de la maille et le centre des faces.
Les paramètres sont $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

- **Multiplicité**
  $Z = 4$ atomes par maille .

- **Condition de tangence**

La tangence des atomes est selon la diagonale d'une face, soit  $4r = a\sqrt{2}$

- **Compacité**

τ =0,74 ; soit 74% de l'espace occupé par la matière, 26% de l'espace étant vide.

On retrouve bien le même résultat que pour l'hexagonal compact car les deux structures HC et CFC sont toutes des empilements compacts de plans compacts, la seule différence entre les deux étant la position relative du troisième plan (ABA pour HC et ABC pour CFC).

- **Exemples de structures CFC**

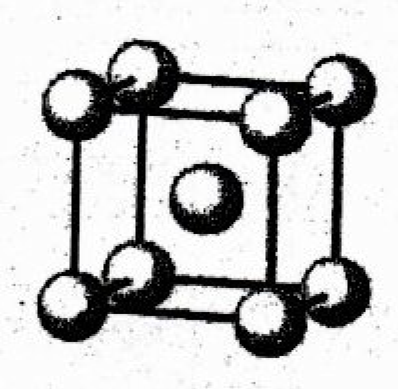
Etant donné le grand nombre de cristaux simples dont le réseau est cfc, l'importance de ce système est très grande. Citons par exemple parmi les éléments, de nombreux métaux comme l'argent Ag, l'aluminium Al, l'or Au, le cuivre Cu, le nickel Ni, le plomb Pb, le platine Pt, etc…et de très nombreux composés importants (halogénures alcalins, oxydes MgO, NiO, etc.).

3. Empilements non-compacts

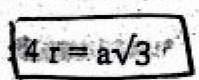
3.1 Réseau cubique centré (CC)

Les atomes occupent les sommets de la maille et le centre de la maille.

Z = 2 atomes par maille.



- **Condition de tangence**

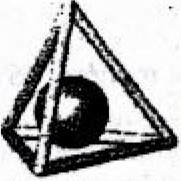
La tangence des atomes est selon la grande diagonale du cube 

- **Coordinence**

coordinence = 8

- **Compacité**

τ =0,68



Dénombrement des sites O et des sites T dans la structure cfc C.F.C

Sites O : plusieurs types possibles

• 1 Site O créé par les 6 atomes des centres de faces. Ce site appartient entièrement à la maille car il est situé en son centre.

• 12 Sites O situés aux milieux des arêtes. Ils sont créés par 2 atomes sommets, deux atomes centrés et 2 atomes centrés d'une maille adjacente. Ces sites comptent pour 1/4 car ils appartiennent à 4 mailles. Il y a 12 arêtes dans un cube donc il y $12\times1/4 = 3$ sites de ce type.

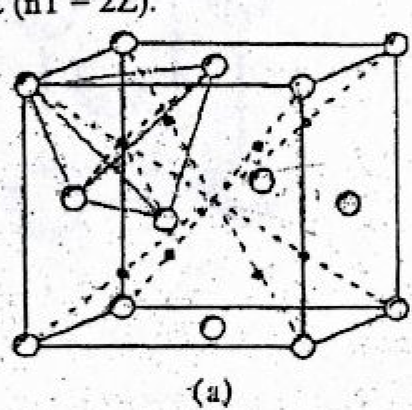
Au total, il y a **4 sites O par maille CFC.**

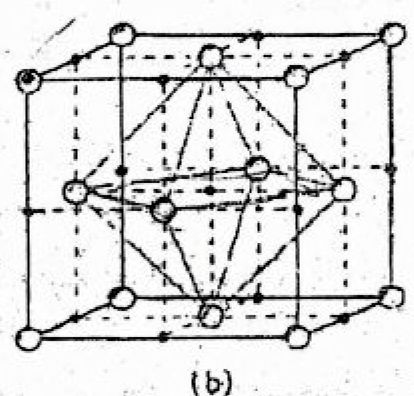
sites T : un site T est créé par 1 atome sommet et 3 atomes centrés.

Le site T est entièrement compris dans la maille CFC. Il y a 8 sommets par conséquent il y a **8 sites tétraédriques par maille CFC.** Les sites tétraédriques sont localisés au centre des huit cubes de coté $a/2$ qui forment la maille.

Il y a autant de sites T que de sommets, donc 8 et comme ils sont entièrement dans la maille ils comptent pour 1.

Il|y a donc au total 8 sites T dans la maille CFC. Deux fois plus de sites T que d'atomes dans la maille CFC (nT = 2Z).





Sites interstitiels dan la structure cfc :(a) sites tétraèdriques, (b) sites octaèdriques. Les sites interstitiels sont représentés par des points noirs.

Dénombrement des sites O et des sites Tdans la structure hcp H.C

Sites O

6 sites octaédriques ayant pour arête un segment entre 2 (des 3) atomes B de la maille. Ces sites sont entièrement dans la maille. Il y a donc 6 sites octaédriques par maille triple hcp, donc autant que d'atomes par maille triple ; nO =Z.

Sites T

2 sites T ayant pour base les atomes de la couche B. Ils appartiennent entièrement à la maille.

6 sites T ayant pour sommet l'un des trois atomes de la couche B. appartiennent entièrement à la maille.

12 sites T ayant un sommet des plans A. Ces sites sont partagés entre trois mailles.

Au total, il y a $2\times1+6\times1+12\times1/3 = 12$ sites tétraédriques par maille triple, soit deux fois le nombre d'atomes par maille triple (ou 4 sites T par maille élémentaire).

- Site cubique , coordinence [8]

Un cube simple est vide et l'espace central peut être considéré comme un site cubique, à 8 sommets.




ETUSUP.com